



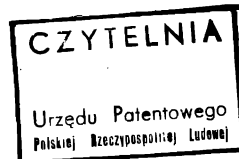
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.11.78 (P. 210699)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.05.80

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1983



Int. Cl.³ C07C 47/22

Twórcy wynalazku: Jerzy Waślewski, Hanna Hauke, Jan Perkowski, Zdzisława Majchrzak, Ignacy Lachman, Jerzy Badura, Zofia Tkocz, Leonard Muchowski, Janusz Majewski

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Bla-chownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania akroleiny i metakroleiny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania akroleiny i metakroleiny na drodze utleniania odpowiednich węglowodorów olefinowych wobec katalizatorów, stanowiących złożone układy tlenkowe.

Wytwarzanie akroleiny z propylenu, a metakroleiny z izobutylenem polega na utlenianiu tych ostatnich związków w fazie gazowej tlenem, najczęściej powietrzem wobec katalizatorów, stanowiących kompozycję tlenków takich pierwiastków, jak molibden, kobalt, nikiel, żelazo, bizmut, fosfor, kadm, cynk i tellur.

Według opisu patentowego W. Brytanii nr 1038274 proces utleniania propylenu do akroleiny prowadzi się wobec katalizatora złożonego z tlenków bizmutu, molibdenu i żelaza. Osiąga się tu wydajność akroleiny dochodzącą do 75%. Z kolei według opisu patentowego RFN nr 2038749 proces utleniania propylenu prowadzi się wobec katalizatora złożonego z połączeń tlenowych Bi, Mo, Fe, Ni, Co, P i K, natomiast z polskiego opisu pat. nr 89019 znany jest katalizator utleniania propylenu, zawierający oprócz wymienionych w powyższym opisie patentowym RFN pierwiastków, jeszcze wolfram, krzem i tal.

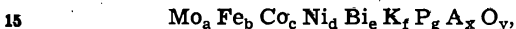
Zasadniczą wadą wymienionych wyżej kataliza-

Zasadniczą wadą wymienionych wyżej katalizatorów jest w pierwszym rzędzie niska wydajność nienasyconych aldehydów, otrzymywanych przez utlenienie olefin z zastosowaniem tychże katalizatorów, a obecność talu w kompozycjach katalitycz-

2

nych stanowi groźbę zatrucia stykających się z katalizatorem ludzi, a w najlepszym wypadku stwarza niebezpieczeństwo skażenia naturalnego środowiska ze względu na trujące własności tego pierwiastka.

Istota wynalazku polega na utlenianiu w fazie parowej, w temperaturze 250—450°C pod ciśnieniem od 0,1 MPa do 1 MPa propylenu lub izobutyleny w mieszaninie gazowej, zawierającej 5—18% objętościowych tlenu cząsteczkowego, 10—60% objętościowych pary wodnej i 20—70% objętościowych gazu obojętnego oraz 1—10% objętościowych propylenu lub izobutyleny, wobec katalizatora o wzorze empirycznym:



gdzie A oznacza co najmniej jeden pierwiastek wybrany z grupy pierwiastków obejmującej Al, Re, Ge, Sc, a wynosi 12, b=0,5-7,0, c=0,15, d=0-15, e=0,1-4,0 f=0,01-0,5, g=0-4, x=0,005-0,5, a y stanowi liczbę uwarunkowaną wartościowością i stosunkami atomowymi pozostałych pierwiastków, składników katalizatora. Czas kontaktu reakcyjnej mieszaniny gazowej z katalizatorem wynosi 0,5—10 sekund. Reakcję można prowadzić zarówno w złożu stałym katalizatora jak również w złożu sflu-idyzowanym.

Sposobem według wynalazku osiąga się maksymalnie 99% molowych konwersji propylenu lub izobutyleny, 90—97% molowych selektywności

względem akroleiny i około 75% molowych selektywności względem metakroleiny.

Utlennianie propylenu lub izobutyleny odpowiednio do akroleiny i metakroleiny sposobem według wynalazku prowadzi się w fazie parowej na tlenkowym katalizatorze o wzorze empirycznym określonym powyżej, osadzonym na silikażelu, ziemi okrzemkowej, dwutlenku tytanu lub dwutlenku cyrkonu, w temperaturze 250–450°C, pod ciśnieniem od 0,1 MPa do 1 MPa, przez przepuszczenie mieszaniny gazowej zawierającej 1–10% objętościowych propylenu lub izobutyleny, 5–18% objętościowych tlenu cząsteczkowego, 10–60% objętościowych pary wodnej i 20–70% objętościowych gazu obojętnego. Czas kontaktu z katalizatorem wynosi 0,5–10 sekund. Wysoką wydajność utleniania olefin do odpowiednich nienasyconych aldehydów sposobem według wynalazku osiąga się dzięki wprowadzeniu do katalizatora takich składników, jak glin, ren, skand i german.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady stosowania.

Przykład I. Sporządza się katalizator przez zmieszanie w temperaturze 95°C roztworów soli pierwiastków wchodzących w skład katalizatora, z dodatkiem mikroziarnistej krzemionki „Arsil” jako wypełniającego nośnika oraz mocznika jako poroforu w ilości stanowiącej 5% wagowych masy wytworzonej tlenkowej substancji katalitycznej o składzie: $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,07}\text{P}_{0,5}\text{Al}_{0,25}\text{O}_y$, zawierającej 30% nośnika.

40 cm³ katalizatora uformowanego w pastylki i i wyprażonego w 600°C ładuje się do reaktora w postaci rury o średnicy 25 mm, wykonanej ze stali nierdzewnej. Katalizator ogrzewa się do przewidzianej temperatury reakcji i następnie do reaktora doprowadza się wymagane reagenty. Utworzona z nich gazowa mieszanina reakcyjna posiada objętościowy skład przedstawiony w tablicy 1.

Utlennienie propylenu prowadzi się w temperaturach 320–480°C, zmieniając pozostałe parametry procesu w sposób podany w tablicy 1, w której zamieszczono także uzyskane wyniki utleniania propylenu. W mieszaninie poreakcyjnej znanymi metodami analitycznymi określa się ilość utworzonych produktów utleniania propylenu i na tej podstawie oblicza się konwersję propylenu oraz selektywność i wydajność tworzenia akroleiny i kwasu akrylowego. Warunki prowadzenia procesu utleniania propylenu i uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 1.

Przykład II. Sporządza się katalizator o składzie: $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3\text{Co}_5\text{Ni}_4\text{Bi}_{1,5}\text{K}_{0,1}\text{P}_1\text{Re}_{0,4}\text{O}_y$, zawierający 35% wagowych „Aerosilu 200”. Podczas syntezy katalizatora do roztworu molibdenianu amonowego dodaje się węglan amonowy w ilości 20% wagowych w stosunku do masy wytworzonej katalitycznej kompozycji tlenkowej.

Przykład III. Sporządza się katalizator o składzie: $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Ni}_4\text{Bi}_{1,5}\text{K}_{0,1}\text{P}_1\text{Ge}_{0,05}\text{O}_y$, zawierający 30% wagowych „Arsilu” jako nośnika. Podczas syntezy do otrzymanego prokatalizatora

przed formowaniem wprowadza się 12% wagowych mocznika w przeliczeniu na aktywną masę katalityczną.

Przykład IV. Sporządza się katalizator o składzie: $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,07}\text{P}_{0,5}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_y$, zawierający 15% wagowych nośnika — ZrO_2 . W trakcie preparowania jako porofor stosuje się mieszaninę mocznika i kwasu szczawiowego w stosunku 2:1 i w ilości 15% wagowych względem masy aktywnej katalizatora.

Przykład V. Sporządza się katalizator o składzie: $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,1}\text{P}_{0,5}\text{Al}_{0,05}\text{Ge}_{0,05}\text{O}_y$, zawierający 10% wagowych zmielonej porcelany jako nośnika. W trakcie preparowania jako porofor stosuje się skrobię w ilości 5% wagowych w przeliczeniu na aktywną masę katalityczną.

Przykład VI. Sporządza się katalizator o składzie: $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_2\text{Co}_5\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,1}\text{P}_1\text{Al}_{0,05}\text{Re}_{0,02}\text{O}_y$, zawierający 30% wagowych „Arsilu” jako nośnika. Podczas syntezy katalizatora dodaje się 15% wagowych melaminy w przeliczeniu na aktywną masę katalityczną.

Przykład VII. Sporządza się katalizator o składzie:

$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,07}\text{P}_{0,5}\text{Re}_{0,05}\text{Ge}_{0,05}\text{Sc}_{0,05}\text{O}_y$, zawierający 1% wag. TiO_2 jak nośnika. W trakcie preparowania katalizatora przed jego formowaniem dodano sacharozę w ilości 5% wagowych względem masy aktywnej katalizatora.

Przykład VIII. Sporządza się katalizator o składzie: $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_1\text{Co}_3\text{Ni}_2\text{Bi}_3\text{K}_{0,1}\text{P}_{0,5}\text{Al}_{0,05}\text{Ge}_{0,05}\text{O}_y$, zawierający 30% wagowych „Aerosilu” jako nośnika. W trakcie preparowania katalizatora przed jego formowaniem dodano 10% wagowych mocznika.

Przykład IX. /porównawczy/. Sporządza się katalizator o składzie: $\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3\text{Co}_{4,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Bi}_1\text{K}_{0,07}\text{P}_{0,5}\text{O}_y$, zawierający 30% wagowych krzemionki „Arsil” jako nośnika. Katalizator preparowano bez dodatku poroforów.

Na katalizatorach według przykładów II–IX utlenia się propylen sposobem jak w przykładzie I, stosując mieszaninę reagentów o objętościowym składzie 6% C_3H_6 , 59% powietrza, 35% pary wodnej. Pozorny czas kontaktu obliczony dla warunków 0°C i 0,1 MPa wynosi 3,6 s. Proces prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Temperaturę reakcji oraz uzyskane wyniki utleniania przedstawiono w tablicy 2.

Przykład X. Na katalizatorze jak w przykładzie I stosując ten sam reaktor utlenia się mieszaninę gazowo-parową, zawierającą 6,5% objętościowych izobutyleny, 60% objętościowych powietrza, 33,5% objętościowych pary wodnej. Temperatura reakcji wynosi 400°C, czas kontaktu 5 s. W tych warunkach uzyskuje się przereagowanie izobutyleny 98,5% i selektywność tworzenia metakroleiny 75,3%.

Tablica 1

Lp.	Temp. reakcji °C	Ciśn. MPa	Czas ¹⁾ kontaktu s	Objętościowy skład gazu syntetycznego % obj.				Konwersja propylenu %	Selektywność % mol		Wydajność % mol	
				O ₂ H ₆	O ₂	Azot lub inny gaz obojętny	H ₂ O		akroleina	kwas akrylowy	akroleina	kwas akrylowy
1	320	0,1	3,6	6	12	47	35	78,4	98,0	1,3	76,8	1,0
2	350	0,1	3,6	6	12	47	35	89,4	97,4	N.W.	87,1	n.w
3	380	0,1	3,6	6	12	47	35	99,4	97,0	2,4	96,4	2,4
4	400	0,1	3,6	6	12	47	35	99,6	92,4	3,0	92,0	3,0
5	320	0,1	10,8	6	12	47	35	92,8	97,0	0,8	90,0	0,7
6	350	0,1	7,2	6	12	47	35	93,0	97,5	2,0	90,7	1,9
7	380	0,1	1,8	6	12	47	35	86,2	96,6	1,9	83,3	1,6
8	380	0,1	0,9	6	12	47	35	78,5	96,3	0,6	75,6	0,5
9	400	0,1	0,9	6	12	47	35	81,2	90,1	1,0	73,2	0,8
10	360	0,1	3,6	2	5	48	15	99,1	95,9	3,0	95,0	3,0
11	380	0,1	3,6	8	13	49	30	90,2	97,6	2,2	88,0	2,0
12	380	0,2	1,8	6	12	47	35	89,4	96,8	2,0	86,5	1,8
13	380	0,4	0,9	6	13	47	35	80,3	96,0	0,8	77,1	0,6

¹ — czas kontaktu oblicza się w warunkach 9°C i 0,1 MPa.

n.w. — nie wykryto

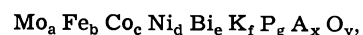
Tablica 2

Warunki wg przykładów nr	Temp. reakcji °C	Konwersja propylenu %	Selektywność % mol		Wydajność molowa %	
			akroleina	kwas akrylowy	akroleina	kwas akrylowy
II	360	96,2	95,3	2,5	91,7	2,4
III	380	96,9	93,9	2,2	91,0	2,1
IV	380	94,7	92,4	1,8	97,5	1,7
V	380	95,3	93,8	2,6	89,4	2,5
VI	380	96,1	93,4	2,7	92,3	2,6
VII	380	95,8	96,0	2,4	92,0	2,3
VIII	380	97,2	96,7	2,1	94,0	2,0
IX	380	91,0	92,1	4,1	83,8	3,7

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania akroleiny i metakroleiny na drodze utleniania tlenem cząsteczkowym w temperaturze 250—450°C i pod ciśnieniem od 0,1 MPa do 1 MPa odpowiednio propylenu i izobutyleny w fazie gazowej w postaci mieszaniny, zawierającej 1—10% objętościowych propylenu lub izobutyleny, 5—18% objętościowych tlenu cząsteczkowego, 10—60% objętościowych pary wodnej i 20—70% objętościowych gazu obojętnego wobec katalizatora tlenkowego, zawierającego w swoim składzie mo-

libden, żelazo, kobalt, nikiel, bizmut, potas i fosfor, **znamienny tym**, że proces prowadzi się nad katalizatorem o empirycznym wzorze



gdzie A oznacza co najmniej jeden pierwiastek spośród grupy pierwiastków obejmującej Al, Re, Ge, Sc, a wynosi 12, b=0,5-7,0, c=1-15, d=0,15, e=0,1-4,0, f=0,01-0,5, g=0-4, x=0,005-0,5, a y stanowi liczbę uwarunkowaną wartościowością i stosunkami atomowymi pozostałych pierwiastków, składników katalizatora.